



TITLE:

# ヘテロ環化合物の再構築反応開発

AUTHOR(S):

野木, 馨介

---

CITATION:

野木, 馨介. ヘテロ環化合物の再構築反応開発. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2020, 2019: 33-33

ISSUE DATE:

2020-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/251113>

RIGHT:

ヘテロ環化合物の再構築反応開発

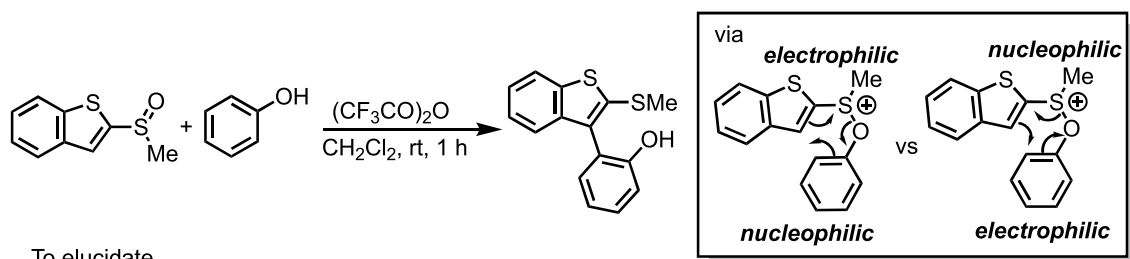
*Reconstruction of heterocycles*

京都大学大学院理学研究科化学専攻 有機化学研究室 野木 馨介

研究成果概要

interrupted Pummerer 反応と[3,3]シグマトロピー転位からなるカスケード反応を用いた、アリールスルホキシドのオルト位選択的官能基化が近年大きな注目を集めている。これらの反応の鍵であるカチオン性スルホニウムの[3,3]シグマトロピー転位は、芳香族性の喪失を伴って進行するにも関わらず、室温以下の非常に温和な条件で進行することが知られている。しかしながら、転位の電子的性質に関する理解はいまだ十分とは言えない。

今回我々は、アリールスルホキシドとフェノールの脱水素カップリングによるビアリール合成反応をモデルとし、実験・理論計算の両面から機構解析を行った。特に鍵となる[3,3]シグマトロピー転位について、置換基効果の検討や DFT 計算による遷移状態周辺の構造・電子状態変化の解析を行い、シグマトロピー転位の性質の解明を試みた。その結果、[3,3]シグマトロピー転位の段階においては、スルホキシド側の芳香環が求核的に、フェノール側の芳香環が求電子的に働き、炭素-炭素結合が構築されることを明らかにした。今後は実験・理論計算両方のデータをさらに充実させ、論文を投稿する予定である。



To elucidate

•Appropriate description of the curly arrows •Role of the positive charge on the sulfur atom

Analysis based on

•Substituent effect •Bond order •Charge localization •IBO analysis